

Aromatische Verbindungen Aromaten in der Natur

Winterfeldt, Ekkehard

Veröffentlicht in:
Jahrbuch 2009 der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft, S.97-100



J. Cramer Verlag, Braunschweig

KLASSENSITZUNGEN

Aromatische Verbindungen

Aromaten in der Natur*

EKKEHARD WINTERFELDT

Institut für Organische Chemie, Leibniz Universität Hannover

Wie die voranstehenden Beispiele lehren, ist mit den $4n+2$ -Anordnungen der Elektronen in cyclischen Systemen sehr spezielles Molekülverhalten verknüpft, das wir als Aromatizität bezeichnen.

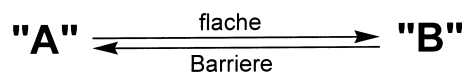
Will man nun der Frage nachgehen, ob aromatische Verbindungen auch in der Natur – also in der biologischen Chemie – eine Rolle spielen, dann wird man "prima facie" berechtigte Zweifel haben.

Es gibt nämlich gute Gründe vorderhand anzunehmen, dass durch dieses Elektronensystem stabilisierte Substanzen – wie z.B. Benzol und seine Derivate – für die Biochemie nicht besonders attraktiv sein sollten.

In der Natur übernehmen nämlich die bedeutsamen Verbindungen im Allgemeinen eine bestimmte Funktion.

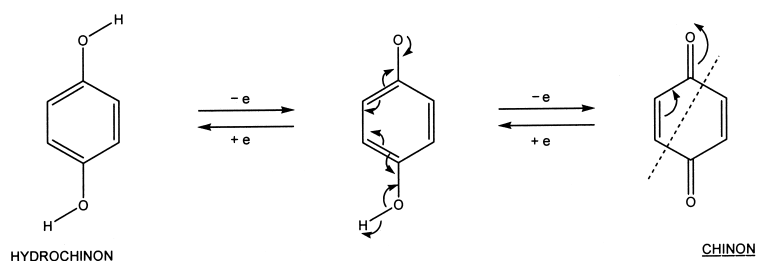
Sie steuern, regeln, blockieren oder beschleunigen und wirken als eine Art chemischer Schalter.

Wenn diese Steuerungs- und Schaltelemente nun aber mit großer Empfindlichkeit und hoher Geschwindigkeit auf ihr molekulares Umfeld reagieren sollen, dann müssen sie rasch und über eine flache Aktivierungsbarriere den Zustand "A" zugunsten des Zustands "B" verlassen können, um ein sehr mobiles Gleichgewicht zu etablieren.

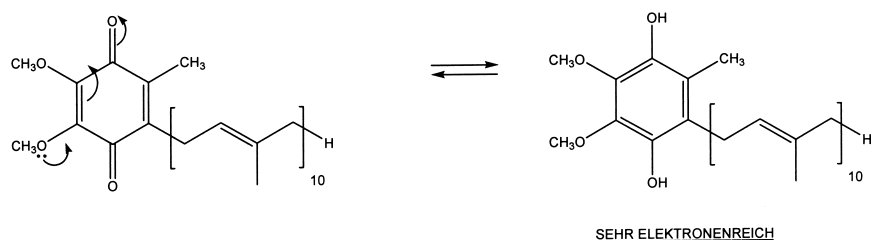


Ruht "A" nun aber im stabilen Aromatenzustand, dann wird ein erheblicher Kraftakt nötig sein, um das Molekül "A" aus dieser komfortablen Lage herauszutreiben.

* Der Vortrag wurde am 13.02.2009 in der Klasse für Mathematik und Naturwissenschaften der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft gehalten.



UBICHINON: UBIQUITÄR, SEHR MOBILER ELEKTRONENTRANSPORTEUR IN DER ATMUNGSKETTE



Schema I.

Sehr vereinfacht bedeutet das, dass wir den chemischen Schalter nur mit einem Vorschlaghammer umlegen können. Von Empfindlichkeit keine Spur.

Auf der anderen Seite kann die gute Erreichbarkeit von Aromaten schon eine Verlockung sein, speziell wenn man das Augenmerk auf Aromaten lenkt, die sich in einer elektronischen Extremsituation befinden. Sie könnten nämlich – ausgelöst durch ihre Substituenten oder Ringglieder – besonders elektronenreich sein und somit als elektronisch überfrachtete Aromaten besonders leicht Elektronen abgeben – sprich Oxydation erleiden.

In gleicher Weise würde ein Elektronenmangel-Aromat eine hohe Neigung zu Reduktionsprozessen zeigen, also zur Aufnahme von Elektronen.

Derartig belastete Aromaten würden dann also durch milde Red.-Ox.-Prozesse das ohnehin kränkelnde $4n+2$ -System verlassen und könnten dabei durch diverse Stabilisierungseffekte im Folgeprodukt "B" auch noch zu dieser Grenz-übertretung angestiftet werden.

Trotz allem sollte im so erhaltenen "Nicht-Aromaten" "B" eine Neigung bestehen wieder den Weg zurück zum guten, alten Aromaten zu finden.

Ein solches Szenario des unentschlossenen Lavierens schafft alle Vorausset-

zungen für ein mobiles Gleichgewicht. Dieses grenzgängerische Schaukelspiel soll an zwei Beispielen demonstriert werden.

1) Chinon – Hydrochinon

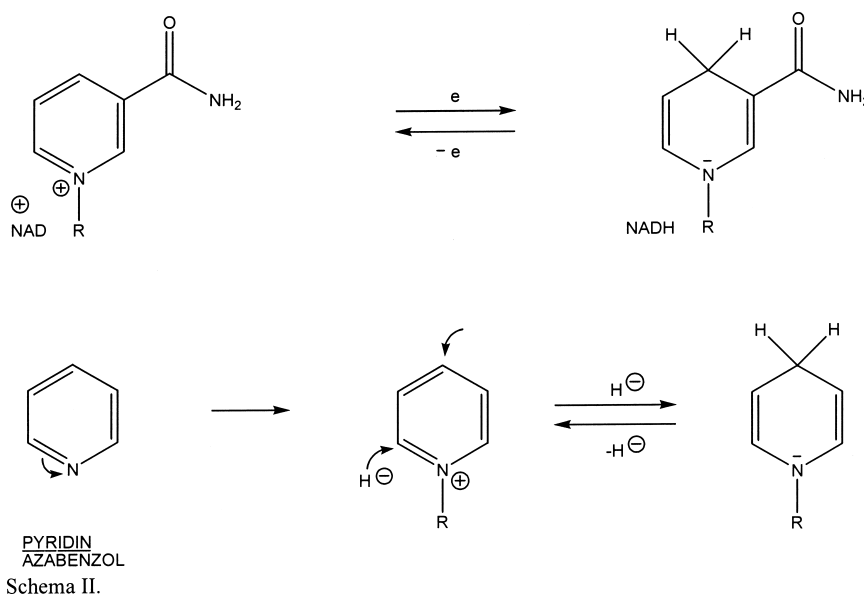
Das im Schema I aufgeführte elektronenreiche Hydrochinon kann leicht ein Proton und durch Oxydation ein Elektron verlieren, zu einem Radikal, das dann diese Sequenz wiederholt und Chinon liefert. (s. Schema 1)

Das Chinon ist natürlich kein Aromat, aber da alle Gruppen miteinander in Konjugation stehen, profitiert es zwar von der Resonanzenergie, kann aber dennoch leicht wieder zu Hydrochinon reduziert werden. Diese glatte Überführbarkeit nutzt die Natur beim Ubichinon einer in allen Zellsystemen vorkommenden Verbindung, die u.a. in der Atmungskette als sehr mobiler Elektronentransporteur wirkt.

2.) Pyridin – Dihydropyridin

Schema II steht als Beispiel für Elektronenmangelaromaten. Es handelt sich hier um das Pyridiniumamid des NAD^+ – die aktive Gruppe der Dehydrogenase.

Es ist dieses das Enzym auf das wir uns verlassen, wenn zu Beginn einer Party oder eines Empfangs noch ein Gläschen genehmigt wird, in der Hoffnung, dass die Oxydation des Alkohols bis zur Heimfahrt mit dem Auto, schon weit fortgeschritten ist.



Der Elektronenmangel wird in diesem Fall, neben der als Akzeptor wirkenden Amidgruppe, zusätzlich durch das als Ringglied eingebaute Stickstoffatom ausgelöst.

Das als "Azabenzol" aufzufassende Pyridin erleidet nämlich durch die Elektrophilie – also den Elektronenanspruch – dieses Heteroatoms, eine Polarisierung der Ringelektronen in Richtung auf dieses Atom.

Durch Alkylierung, die zur Kationenbildung führt (s. Schema II), kann dieser Effekt noch drastisch verstärkt werden.

Kein Wunder also, dass dieses Ringsystem begierig Elektronen aufnimmt, die ihm z.B. durch Hydridionen angedient werden (s. Schema II).

Die Amidgruppe unterstützt dabei nicht nur die Akzeptorwirkung des Ringstickstoffs, sondern trägt darüber hinaus ganz entscheidend zur Stabilisierung des nicht-aromatischen Dihydropyridins NADH bei.

Da durch die Ring-Doppel-Bindung Stickstoff-Atom und Carbonylgruppe in Konjugation stehen, beobachtet man im NADH eine sehr charakteristische UV-Absorption.

Es ist dieses Maximum, das von den Polizisten gemessen werden kann, um herauszufinden, ob wir unserer Dehydrogenase einiges zugemutet haben.

Wird nun an einer anderen Stelle des Körpers ein Reduktionsmittel verlangt, dann steht dieses NADH zur Verfügung und fällt dann durch Hydridübertragung in den Aromatenzustand zurück.

Beispiele dieser Art lassen sich reichlich in der Natur finden, wobei sich in jedem Fall die involvierten Aromaten in einer wie immer herbeigeführten Grenzsituation befinden und somit bereitwillig den $4n+2$ Status verlassen.